Zur Kenntnis der Cellulose nativer Zusammensetzung aus Baumwolle.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu München

vorgelegt
von
Walter H a h n
aus Salzburg.

Berichterstatter: Geheimrat Professor Dr.H.Wieland.
Tag der mündlichen Prüfung: 13.Januar 1938.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

67. Erich Schmidt, Wilhelm Jandebeur, Margarete Hecker, Robert Schnegg und Matthias Atterer: Zur Kenntnis der Cellulose nativer Zusammensetzung aus Baumwolle, II. Mitteil. (Mitbearbeitet von Walter Hahn und J. Watson Pedlow.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1935.)

I) An der Cellulose chemisch unvorbehandelter, roher Baumwollen und roher Linters beobachtet man nach der quantitativen Trennung von ihren fett- und wachs-artigen Begleitstoffen mittels unseres Chlordioxyd-Verfahrens[1]) stets 0.28% Carboxyl (vergl. IV). Dieser Wert ändert sich nicht, wenn die so dargestellte Cellulose in Kupferoxyd-Ammoniak gelöst und mit Essigsäure oder Ammoniumsulfat gefällt wird[2]). Die Carboxyl-Menge von 0.28% ist aber auch an Cellulose-Präparaten nachweisbar, welche aus rohen

[1]) B. **68**, 549 IV. [1935].

[2]) B. **68**, 551a), b) [1935].

Baumwollen ohne vorherige Behandlung mit Chlordioxyd aus ihren Lösungen in Kupferoxyd-Ammoniak durch Fällen mit Ammoniumsulfat erhalten werden. Dieses Ergebnis beweist erneut[3]), daß die Carboxyl-Menge von 0.28% durch Einwirkung von Chlordioxyd auf die Baumwoll-Cellulose weder entsteht, noch beeinflußt wird.

Wir beobachteten nach dem Lösen roher Baumwollen in Kupferoxyd-Ammoniak und nach dem Fällen mit Ammoniumsulfat an:

	Angew. Sbst.[4]) [5]) in g	durch Cellulose verbrauchte ccm $n/_{10}$-HCl	% Carboxyl[6])
Akala (Kalamata)-Baumwolle	1.0388	0.66	0.281
	1.0371	0.66	0.281
	0.8929	0.57	0.282
	0.8751	0.55	0.278
	0.8884	0.56	0.279
Akala (Levadia)-Baumwolle	0.8784	0.57	0.283
	0.8135	0.53	0.285
Sakellaridis (Levadia)-Baumwolle	1.0200	0.64	0.277
	1.0014	0.64	0.282
King (Levadia)-Baumwolle	0.9890	0.64	0.283
	1.0078	0.65	0.282

Die mit Kupferoxyd-Ammoniak und Ammoniumsulfat dargestellten Cellulose-Präparate sind mit keinem bekannten Begleitstoff der Baumwoll-Cellulose vergesellschaftet. Wir haben daher gefolgert, daß die Cellulose als alleiniger Träger von 0.28% Carboxyl eine Carbonsäure ist[7]). Man könnte indeß vermuten, daß unsere Methoden ungenügend wirksam seien, um die Baumwoll-Cellulose von einem unbekannten, carboxyl-tragenden Begleitstoff zu trennen. Dieser Einwand wird aber durch die Darlegungen unter II) dieser Abhandlung widerlegt. Denn wir haben nachgewiesen, daß eine Verminderung der Menge von 0.28% Carboxyl zugleich eine chemische Veränderung der Cellulose zur Folge hat. Daher kann der Befund von 0.28% Carboxyl nicht mit der Annahme eines carboxyl-tragenden Begleitstoffes der Cellulose begründet werden.

II) Wenn die Cellulose mit 0.28% Carboxyl in Kupferoxyd-Ammoniak gelöst und mit Essigsäure oder Ammoniumsulfat gefällt wird, beobachtet man die gleiche Menge Carboxyl[2]). Dieser Befund läßt keine chemische Veränderung der Cellulose mit 0.28% Carboxyl nach ihrer Behandlung mit Kupferoxyd-Ammoniak erkennen. Dagegen wird die chemische Zusammensetzung von Cellulosen mit weniger oder mehr als 0.28% Carboxyl durch die zuvor erwähnte Einwirkung von Kupferoxyd-Ammoniak verändert. Diese Cellulosen werden nämlich von Kupferoxyd-Ammoniak oxydiert; denn die gefällten Cellulose-Präparate weisen eine jeweils beträchtliche Zunahme von Carboxyl auf. Nach diesen Ergebnissen besteht eine unverkennbare Beziehung zwischen dem wandelbaren Verhalten der Cellulose gegen Kupferoxyd-Ammoniak und der Menge der beobachteten Carboxyl-Gruppen. Diese wechselseitige Abhängigkeit von zwei chemischen Befunden

[3]) B. **68**, 548 III. [1935]. [4]) B. **67**, 2048 VIII. [1934].
[5]) Unter Berücksichtigung des Aschen-Gehaltes.
[6]) Berechnet als CO_2. [7]) B. **68**, 547 [1935].

an der Cellulose ist nur möglich, wenn die Cellulose Träger von Carboxyl-Gruppen ist (vergl. I).

Der nunmehr als eindeutig und entscheidend erkannte Einfluß von 0.28% Carboxyl auf das besondere chemische Verhalten der Cellulose gegen Kupferoxyd-Ammoniak dient als zuverlässiger Beweis, daß die Menge von 0.28% Carboxyl ein chemisches Merkmal der Cellulose ist. Somit ist der willkürliche Einwand widerlegt, daß unbekannte carboxyl-tragende Begleitstoffe der Cellulose den Wert 0.28% Carboxyl verursachen könnten.

Nach diesen Ergebnissen verhält sich die Cellulose mit 0.28% Carboxyl wie eine einheitliche chemische Verbindung. Wir können daher folgern, daß die chemische Zusammensetzung der Cellulose mit 0.28% Carboxyl zum Unterschied von den Cellulosen, deren Carboxyl-Mengen von dem Wert 0.28% abweichen, nicht verändert ist. Wir haben deshalb für die Cellulose als Carbonsäure mit 0.28% Carboxyl die Bezeichnung native Cellulose oder Cellulose nativer Zusammensetzung gewählt.

III) Aus dem chemischen Merkmal der nativen Cellulose als Carbonsäure mit 0.28% Carboxyl und aus ihrem Verhalten als einheitliche chemische Verbindung (vergl. II) haben wir abgeleitet, daß jede Kette der nativen Cellulose aus 96 C_6-Einzelgliedern[8]) besteht. Als wichtige Bestätigung der Aussage über die Kettenlänge der nativen Cellulose dient die folgende Angabe, nach der die Kettenlänge der nativen Cellulose mit den Kettenlängen anderer Polysaccharide nativer Zusammensetzung durch die einfache Gesetzmäßigkeit 1×16, 3×16, 6×16 in Beziehung steht.

Entacetyliertes Xylan[9]) aus Fagus silvatica ..... 2.05% Carboxyl;
abgeleitete Kettenlänge: 16 C_5-Einzelglieder.
Lichenin[10]) aus Cetraria islandica ..... 0.564% „ ;
abgeleitete Kettenlänge: 48 C_6-Einzelglieder.
Cellulose ..... 0.282% „ ;
abgeleitete Kettenlänge: 96 C_6-Einzelglieder.

IV) Nach den Darlegungen unter II) und III) hat der Wert 0.28% Carboxyl für die native Cellulose die Bedeutung einer Konstanten. Daher kann die quantitative Bestimmung der Carboxyl-Gruppen von Cellulose entscheiden, ob die chemische Zusammensetzung der untersuchten Baumwoll-Cellulose nativ oder verändert ist. Für den Nachweis der einen oder anderen Möglichkeit dienen die Befunde an Baumwoll-Cellulosen in Faserform oder an pulverförmigen, aus Kupferoxyd-Ammoniak mit Ammoniumsulfat gefällten Cellulose-Präparaten (vergl. I). Während diese mit keinem Begleitstoff vergesellschaftet sind, ist für die Untersuchung der Baumwoll-Cellulosen in Faserform stets eine vorherige quantitative Trennung von ihren sauren fett- und wachsartigen Begleitstoffen nach unserem Chlordioxyd-Verfahren[1]) erforderlich.

An zahlreichen rohen Baumwollen wechselnder Herkunft und aus verschiedenen Jahren ihrer Ernte haben wir die native chemische Zusammensetzung ihrer Cellulose nachgewiesen.

Unsere früheren Befunde[11]) ergänzen wir durch die Untersuchung der Cellulose folgender Baumwollen:

---

[8]) Cellulose-Chem. **13**, 135; 1. [1932].
[9]) Cellulose-Chem. **13**, 136; 2. [1932].
[10]) Naturwiss. **22**, 172 [1934].
[11]) B. **68**, 544—546 [1935].

Wir beobachteten nach Einwirkung von Chlordioxyd und Pyridin im Einstufen-Verfahren, Nachbehandlung mit 1-proz. Lösung von Pyridin[1]) an:

	Angew. Sbst.[4]) in g	durch Cellulose verbrauchte ccm $n/_{10}$-HCl	%Carboxyl[6])
Trice (New Mexico)-Baumwolle, Ernte 1934	1.0955	0.70	0.283
	1.0319	0.66	0.281
Mebane Triumph (New Mexico)-Baumwolle, Ernte 1934	1.0382	0.66	0.279
	1.0096	0.65	0.282
Missdel 3 (Arizona)-Baumwolle, Ernte 1934	1.0367	0.67	0.285
	0.9524	0.61	0.283
Sea Island (South Carolina)-Baumwolle, Ernte 1934	1.0275	0.66	0.282
	0.9624	0.62	0.286

Um so wichtiger scheint uns der Hinweis, daß zuweilen die chemische Zusammensetzung der Cellulose roher Baumwollen verändert ist. Denn an der Cellulose einiger roher Baumwollen beobachteten wir nach unserem Chlordioxyd-Verfahren[1]) weniger als 0.28% Carboxyl. Da dieser Befund ein sicherer Nachweis für die Veränderung der nativen Baumwoll-Cellulose ist, dürfen wir folgern, daß obwaltende Einflüsse der Umwelt bisweilen die native Zusammensetzung der Cellulose verändern können. Eine andere Deutung für das unterschiedliche Verhalten der Cellulose einiger roher Baumwollen widerlegen unsere vergleichenden Beobachtungen an chemisch unvorbehandelten rohen Baumwollen, welche als gleichartig zu bezeichnen sind, aber unter verschiedenen Bedingungen gewachsen waren.

Wir beobachteten nach Einwirkung von Chlordioxyd und Pyridin im Einstufen-Verfahren, Nachbehandlung mit 1-proz. Lösung von Pyridin[1]) an:

	Angew. Sbst.[4]) in g	durch Cellulose verbrauchte ccm $n/_{10}$-HCl	%Carboxyl[6])
Coker's Cleveland (Arizona)-Baumwolle, Ernte 1934	1.0273	0.66	**0.283**
	0.9419	0.60	**0.281**
Cleveland 54 (Mississippi)-Baumwolle, Ernte 1934	0.9678	0.56	0.255
	0.9843	0.57	0.256
Cleveland (Kopais Ebene)-Baumwolle, Ernte 1934	1.0313	0.59	0.250
	1.1163	0.53	0.207
	1.0210	0.63	0.269
	0.9867	0.55	0.243
Ostindischer 289 F (Lyallpur)-Baumwolle, Ernte 1932	0.9690	0.63	**0.285**
	1.1730	0.75	**0.283**
Ostindischer 289 J (Lyallpur)-Baumwolle, Ernte 1933	1.0166	0.54	0.233
	0.9903	0.54	0.239
King (Kopais Ebene)-Baumwolle, Ernte 1933	1.1438	0.73	**0.283**
	0.9569	0.61	**0.278**
	1.0672	0.68	**0.282**
King (Levadia)-Baumwolle, Ernte 1933	0.9874	0.64	**0.283**
	1.0579	0.67	**0.281**
	1.0034	0.64	**0.282**
	0.9443	0.60	**0.281**

	Angew. Sbst.[4] in g	durch Cellulose verbrauchte ccm $n/_{10}$-HCl	%Carboxyl[6]
Improved Early King (Levadia)-Baumwolle, Ernte 1933	1.1271	0.65	0.252
	1.0621	0.61	0.251
	0.9949	0.55	0.241
	0.9433	0.52	0.241
Amerikan. Middling-Baumwolle, Ernte 1931	1.0045	0.65	**0.285**
	1.0182	0.64	**0.279**
	1.1009	0.71	**0.282**
Amerikan. Middling-Baumwolle, Ernte 1933	1.0040	0.48	0.209
	1.0335	0.49	0.207
	1.2138	0.61	0.222
	1.0669	0.46	0.191
Missdel 3 (Arizona)-Baumwolle, Ernte 1934	1.0367	0.67	**0.285**
	0.9524	0.61	**0.283**
Missdel 4 (Mississippi)-Baumwolle, Ernte 1934	0.9622	0.45	0.206
	1.0625	0.50	0.208
Akala (Kalamata)-Baumwolle, Ernte 1934	0.9620	0.62	**0.284**
	0.9535	0.61	**0.282**
Akala (Arizona)-Baumwolle, Ernte 1934	0.9794	0.47	0.214
	1.0861	0.56	0.226

Die rohen Baumwollen verdanken wir dem Agronomy Departement of the Mississippi State Experiment Station, State College, Mississippi und den HHrn. Dr. Konstantin Nevros, S. A. de Produits et Engrais Chimiques, Athen; Mohammed Afgal, Cotton Research Botanist, Lyallpur, Punjab, Indien.

V) Die native Baumwoll-Cellulose wird durch Behandlung mit Natronlauge[12]), Ammoniak, Calciumbicarbonat und vielen anderen Verbindungen bereits bei Raumtemperatur chemisch verändert. Denn man beobachtet an den anfallenden Cellulosen in Faserform weniger als 0.28% Carboxyl, und diese Cellulosen weisen nach ihrem Fällen aus Kupferoxyd-Ammoniak jeweils eine Zunahme von Carboxyl auf (vergl. II).

Mit Rücksicht auf den bekanntlich fördernden Einfluß von Calciumcarbonat auf die Umwandlung der Cellulose im Erdboden verdient das Calciumbicarbonat infolge seines natürlichen Vorkommens im Wasser besonders erwähnt zu werden. Uns scheint nämlich die Annahme nicht unberechtigt, daß die nachgewiesene chemische Veränderung der nativen Cellulose durch Calciumbicarbonat dem Abbau der Cellulose durch Fermente im Erdboden häufig vorangeht. Denn zahlreiche Angaben der Literatur lassen erkennen, daß die native Cellulose fermentativ ungleich schwerer gespalten wird als die chemisch veränderten Cellulosen.

1) Wir beobachteten nach etwa 24-stdg. Einwirkung von 0.2-proz. Natronlauge[13]) auf Cellulose nativer Zusammensetzung[14]) aus:

[12]) vergl. B. **67**, 2047 VII. [1934].

[13]) Wir verwendeten 500 ccm für 5 g Cellulose.

[14]) Nach der quantitativen Trennung von ihren sauren fett- und wachs-artigen Begleitstoffen.

	Angew. Sbst.[4]) in g	durch Cellulose verbrauchte ccm $n/_{10}$-HCl	%Carboxyl[6])
Ostindisch. Superfine Scinde-Baumwolle	0.9970	0.38	0.167
	0.9951	0.34	0.149
Ostindisch. (Lyallpur)-Baumwolle	0.9700	0.54	0.247
	0.9756	0.51	0.231
Amerikan. Middling-Baumwolle	1.0088	0.56	0.244
Amerikan. Georgia-Baumwolle	1.0233	0.37	0.158
	1.0355	0.38	0.160

Wir beobachteten nach etwa 48-stdg. Einwirkung von 5-proz. Natronlauge[13]) auf Cellulose nativer Zusammensetzung[14]) aus:

	Angew. Sbst.[4]) in g	durch Cellulose verbrauchte ccm $n/_{10}$-HCl	%Carboxyl[6])
Amerikan. Middling-Baumwolle	0.9774	0.23	0.101
	1.0974	0.36	0.142

Wir beobachteten nach etwa 2-stdg. Einwirkung von 17.5-proz. Natronlauge[13]) auf Cellulose nativer Zusammensetzung[14]) aus:

	Angew. Sbst.[4]) in g	durch Cellulose verbrauchte ccm $n/_{10}$-HCl	%Carboxyl[6])
Ostindisch. 289 F (Lyallpur)-Baumwolle	0.9446	0.20	0.091
	1.0497	0.27	0.114
Ostindisch. F 4 (Lyallpur)-Baumwolle	1.0265	0.45	0.191
	0.9662	0.42	0.193

Wir beobachteten nach etwa 24-stdg. Einwirkung von 0.2-proz. Natronlauge auf Cellulose nativer Zusammensetzung[14]) aus Ostindischer Superfine Scinde-Baumwolle und nach dem Fällen aus Kupferoxyd-Ammoniak mit Ammoniumsulfat:

Angew. Sbst.[4])[5]) in g	durch Cellulose verbrauchte ccm $n/_{10}$-HCl	%Carboxyl[6])
1.0023	0.81	0.357
1.0012	0.75	0.328

Wir beobachteten nach etwa 48-stdg. Einwirkung von 5-proz. Natronlauge auf Cellulose nativer Zusammensetzung[14]) aus Ostindischer Superfine Scinde-Baumwolle und nach dem Fällen aus Kupferoxyd-Ammoniak mit Ammoniumsulfat:

Angew. Sbst.[4])[5]) in g	durch Cellulose verbrauchte ccm $n/_{10}$-HCl	%Carboxyl[6])
0.9685	0.91	0.415
0.8709	0.98	0.496

2) Wir beobachteten nach etwa 16-stdg. Behandlung von Cellulose nativer Zusammensetzung[14]) aus Amerikanischer Georgia-Baumwolle mit:

	Angew. Sbst.[4]) in g	durch Cellulose verbrauchte ccm $n/_{10}$-HCl	%Carboxyl[6])
1-proz. Ammoniak-Lösung[13])	1.1598	0.59	0.225
25-proz. ,,	1.0672	0.41	0.167

Wir beobachteten nach etwa 16-stdg. Einwirkung von 25-proz. Ammoniak auf Cellulose nativer Zusammensetzung[14]) aus Amerikanischer Georgia-Baumwolle und nach dem Fällen aus Kupferoxyd-Ammoniak mit Ammoniumsulfat:

Angew. Sbst.[4]) [5]) in g	durch Cellulose verbrauchte ccm $n/_{10}$-HCl	%Carboxyl[6])
0.9222	0.99	0.474
0.9256	0.99	0.473

3) Wir beobachteten nach etwa 24-stdg. Einwirkung von Calciumbicarbonat-Lösung[13]) auf Cellulose nativer Zusammensetzung[14]) aus:

	Angew. Sbst.[15]) [4]) in g	durch Cellulose verbrauchte ccm $n/_{10}$-HCl	%Carboxyl[6])
Akala (Kalamata)-Baumwolle	1.0642	0.48	0.199
	1.0667	0.48	0.199

Wir beobachteten nach Einwirkung von Calciumbicarbonat-Lösung auf Cellulose nativer Zusammensetzung[14]) aus Akala (Kalamata)-Baumwolle und nach dem Fällen aus Kupferoxyd-Ammoniak mit Ammoniumsulfat:

Angew. Sbst.[4]) [5]) in g	durch Cellulose verbrauchte ccm $n/_{10}$-HCl	%Carboxyl[6])
0.9017	0.82	0.401
0.9040	0.68	0.333

VI) Die Einwirkung verd. wäßriger Chlor-Lösungen auf die native Baumwoll-Cellulose verursacht an der anfallenden Cellulose eine Zunahme ihrer Carboxyl-Menge. Nach der Behandlung dieser Cellulose mit Kupferoxyd-Ammoniak beobachtet man an dem pulverförmigen Cellulose-Präparat eine abermalige Zunahme des Carboxyl-Wertes (vergl. II). Diese Befunde beweisen die chemische Veränderung der nativen Cellulose durch Chlor, widerlegen die Annahme von dem gleichartigen Verhalten verd. Chlordioxyd- und Chlor-Lösungen gegen Cellulose[16]) und lassen die Verwendung von Chlor

---

[15]) Die Cellulose wurde nach der Einwirkung von Calciumcarbonat 2 Stdn. mit 1-proz. Essigsäure bei Raumtemperatur behandelt.

[16]) vergl. Cellulose-Chem. **12**, 236, Spalte 2 [1931].

auch in sehr verd. wäßriger Lösung für wissenschaftliche Untersuchungen der polymeren Kohlenhydrate als unbrauchbar erkennen.

Wir beobachteten nach etwa 24-stdg. Einwirkung von 0.2-proz. Chlor-Lösung[13]) auf Cellulose nativer Zusammensetzung[14]) aus:

	Angew. Sbst.[4]) in g	durch Cellulose verbrauchte ccm $n/_{10}$-HCl	% Carboxyl[6])
Akala (Levadia)-Baumwolle	1.0804	0.84	0.344
	1.0234	1.27	0.544

Wir beobachteten nach etwa 72-stdg. Einwirkung von 0.15-proz. Chlor-Lösung[13]) auf Cellulose nativer Zusammensetzung[14]) aus:

	Angew. Sbst.[4]) in g	durch Cellulose verbrauchte ccm $n/_{10}$-HCl	% Carboxyl[6])
Ostindisch. Superfine Scinde-Baumwolle	1.0243	0.93	0.398
	1.0370	0.98	0.416

Wir beobachteten nach etwa 24-stdg. Einwirkung von 0.1-proz. Chlor-Lösung[13]) auf Cellulose nativer Zusammensetzung[14]) aus:

	Angew. Sbst.[4]) in g	durch Cellulose verbrauchte ccm $n/_{10}$-HCl	% Carboxyl[6])
Sea Island (South Carolina)-Baumwolle	1.1312	1.08	0.420
	0.9559	0.85	0.392

Wir beobachteten nach Einwirkung von 0.2-proz. Chlor-Lösung auf Cellulose nativer Zusammensetzung[14]) aus Akala (Levadia)-Baumwolle und nach dem Fällen aus Kupferoxyd-Ammoniak mit Ammoniumsulfat:

Angew. Sbst.[4])[5]) in g	durch Cellulose verbrauchte ccm $n/_{10}$-HCl	% Carboxyl[6])
0.9470	1.33	0.616
0.9420	1.27	0.591

VII) Die technischen Verfahren zur Reinigung von Baumwolle und Linters haben eine chemische Veränderung der nativen Baumwoll-Cellulose zur Folge.

Wir beobachteten an gebäuchten und gebleichten Linters:

Angew. Sbst.[4]) in g	durch Cellulose verbrauchte ccm $n/_{10}$-HCl	% Carboxyl[6])
1.0665	0.18	0.074
1.0077	0.26	0.115
1.0664	0.22	0.091
1.0913	0.33	0.134
1.1200	0.34	0.134

Wir beobachteten nach dem Lösen obiger gebäuchter und gebleichter Linters in Kupferoxyd-Ammoniak und nach ihrem Fällen mit Ammoniumsulfat:

Angew. Sbst.[4])[5]) in g	durch Cellulose verbrauchte ccm $n/_{10}$-HCl	% Carboxyl[6])
0.9785	0.64	0.287
0.9023	0.62	0.301

Frl. Ella Droste danken wir für die Darstellung mehrerer Präparate.

Für die vorliegende Untersuchung wurden Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Münchener Universitäts-Gesellschaft verwendet.

Lebenslauf.

Am 14. April 1908 wurde ich, Walter Hahn, als Sohn des Inspektors der Wach- und Schließgesellschaft Selmar Hahn und seiner Frau Maria, geb. Duringer, in Salzburg geboren. Vom September 1918 bis Ostern 1922 besuchte ich die ersten 4 Klassen der Realschule zu Preßburg und von da ab bis 1928 die Oberrealschule III zu München, wo ich Ostern 1928 die Reifeprüfung bestand. Im gleichen Jahre begann ich in München Chemie zu studieren, legte im Mai 1932 das erste und im April 1935 das zweite Verbandsexamen ab. Anschliessend begann ich meine Promotionsarbeit unter Leitung von Herrn Professor Dr. E. S c h m i d t, die im August 1937 zu Ende geführt wurde.